

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

51

Int. Cl.:

B 01 j, 17/24

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 g, 17/24

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 208 150

Aktenzeichen: P 22 08 150.1

Anmeldetag: 22. Februar 1972

Offenlegungstag: 6. September 1973

Ausstellungspriorität: —

31

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Synthetischer Korund und Verfahren und Vorrichtung zu seiner Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Union Carbide Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Keig, George Anthony, El Cajon, Calif.;
Smith, James Cass, Ann Arbor, Mich.;

72

Als Erfinder benannt: Smtih, James Cass, Ann Arbor, Mich.;
Watts, John Michael James, Poway, Calif. (V. St. A.)

DT 2 208 150

PATENTANWALT
DIPL.-ING.
HELMUT DORTZ
6 Frankfurt am Main 70
Schnackenberg 12 Tel. 61 20 79

2208150

16. Februar 1972

Gzy/mü

UNION CARBIDE CORPORATION, 270 Park Avenue, New York,
N.Y. 10017, USA

Synthetischer Korund und Verfahren und Vorrichtung zu
seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft neue synthetische Korunde mit Asterismus, beispielsweise synthetische Sternsaphire, Rubine und andere Korunde. Sie betrifft ferner ein Verfahren und eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung.

Die USA- Patentschrift 2 488 507 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Korundkristallen mit Asterismus. Hierbei läßt man Rohkristalle aus Rubin oder Saphir nach dem Verneuil-Verfahren wachsen. Man verwendet hierbei ein Pulver aus Aluminiumoxyd, das etwa 0,1 bis 0,3 % Titandioxyd enthält. Dieses Gemisch wird auf eine Temperatur von 1100 bis 1500°C erhitzt, wobei eine Titanverbindung, wahrscheinlich Titandioxyd, aus der festen Lösung in Form eines wolkigen seidenartigen Niederschlages ausgefällt wird. Aus den Rohrkristallen der synthetischen Sternsaphire und Rubine werden dann nicht gefaserte

- 2 -

Stücke geschnitten. Die/^{konvex}gewölbten Oberflächen dieser Stücke liegen den ebenen Grundflächen gegenüber, und zwar mit der c-Achse des Kristalles senkrecht zu der Grundfläche, wobei diese c-Achse senkrecht durch die Mitte der gewölbten Oberfläche verläuft. Solche Steine zeigen einen sechsstrahligen Stern an der Oberfläche. Diese synthetischen Sternsaphire und Rubine unterscheiden sich von den natürlichen Sternsaphiren und Rubinen dadurch, daß die synthetischen Kristalle kurvenförmige Wachstumslinien aufweisen. Diese Wachstumslinien beruhen auf dem Wachstum der gewölbten Kristalle an den Zwischenflächen während des Verneuil-Verfahrens, während natürliche Kristalle in der Regel ebene Wachstumsflächen haben.

Eine Verbesserung dieses Verfahrens zum Kristallwachstum ist in der USA-Patentschrift 2 690 062 beschrieben. Hierbei wird vermieden, daß das Titandioxyd sich in einer engen Umfangszone um den Rohkristall während des Wachstums beim Verneuil-Verfahren konzentriert. Nach diesem Patent werden synthetische Korundkristalle durch Wachsen so erhalten, daß man pulverförmiges Aluminiumoxyd mit etwa 0,1 bis 0,3 % Titandioxyd, gegebenenfalls mit anderen färbenden Stoffen, durch eine Flamme führt. Hierbei werden die Bestandteile geschmolzen, sammeln sich auf dem Impfkristall und kristallisieren dort. Wechselnde thermische Bedingungen werden um den wachsenden Kristall herum aufrechterhalten. Der Kristall wächst in einer Reihe von dünnen querverlaufenden gewölbten Schichten, die sich über die ganze Länge des Rohrkristalles erstrecken. Die

- 3 -

309836/1027

Schichten enthalten abwechselnd Titandioxyd in fester Lösung über den ganzen Umfang der Schicht und in den Zwischenschichten Titandioxyd, das in der Nähe des Umfanges konzentriert ist, wobei die mittigen Teile dieser Schichten praktisch kein Titandioxyd enthalten.

Wenn man einen Rohkristall aus synthetischem Korund nach diesem Verfahren herstellt, so verläuft vorzugsweise die c-Achse parallel mit der Längsachse des Rohkristalles. Ein nicht fazettiertes Stück kann aus einem solchen Rohkristall so ausgeschnitten werden, daß die gewölbte Spitze des Stückes dieselbe Wölbung hat, wie die gewölbten Schichten des Rohkristalles, welche das Titanoxyd ganz enthalten. Ein so geschnittenes nicht fazettiertes Stück hat anscheinend eine gleichmäßige Färbung über dem ganzen Oberteil, und die sechs Strahlen des Sternes erstrecken sich gleichmäßig entlang den Seiten des Steines bis zu seiner Grundfläche.

Bei der Herstellung von Schmucksteinen aus solchen geschichteten Rohkristallen entstehen aber erhebliche Schwierigkeiten. Verwendet man beispielsweise einen Rohkristall, der nach dem Verneuil-Verfahren unter Aufrechterhaltung thermischer Schwankungen zur Erreichung der gewünschten Schichten gewachsen ist, bei dem aber die c-Achse nicht parallel mit der Längsachse des Rohkristalles verläuft, sondern z.B. in einem Winkel von 90° , so hat das nicht fazettierte Stück, das aus einem solchen Rohkristall geschnitten

ist, eine Oberfläche, deren Krümmung die Schichten des Rohkristalles schneidet und daher ein weniger gutes Aussehen hat. Es ist daher in der Regel erforderlich, Rohkristalle nach dem Verneuil-Verfahren so wachsen zu lassen, daß die c-Achse parallel mit der Längsachse verläuft. Das erfordert eine sehr genaue Regelung und Überwachung des Verfahrens.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die gewölbten, Titandioxyd in gleichmäßiger Verteilung enthaltenden Schichten sich über die ganze Breite des Rohkristalles erstrecken. Da hierbei der Schnitt oder der Schliff des Edelsteines der Krümmung der an Titandioxyd angereicherten Schichten folgen muß, so kann man in der Regel aus jedem Rohkristall nur ein einziges nicht gefasertes Stück schneiden, wenn man von einem scheibenförmigen geschnittenen Stück eines Rohkristalles ausgeht, das durch zwei voneinander getrennte Schnitte senkrecht zu der Achse des Rohkristalles hergestellt ist. Diese Stücke müssen so geschnitten werden, daß der aus ihnen hergestellte geschliffene Edelstein die erforderlichen Abmessungen hat, d.h. eine Grundfläche von etwa dem doppelten Durchmesser der Höhe. Das bedeutet, daß ein üblicher, zugespitzter Rohkristall nach dem Verneuil-Verfahren in eine Reihe von Stücken verschiedener Höhe geschnitten werden muß, um sie zu Edelsteinen verschiedener Größe zu verarbeiten. Das verursacht Kosten und erzeugt große Mengen von Abfall.

Aufgabe der Erfindung ist ein synthetischer Korundkristall mit den Asterismus bewirkenden Zusätzen, der gegebenenfalls noch weitere färbende Stoffe enthalten kann. Diese Zusatzstoffe sind erfindungsgemäß gleichmäßig innerhalb des gesamten Kristalles verteilt. Man kann daher aus beliebigen Teilen des Rohkristalles nicht fazettierte Stücke in beliebigen Abmessungen schneiden. Hierbei kann die Grundfläche senkrecht zu der c-Achse des Kristalles stehen. Es entsteht hierbei ein völlig entwickelter Stern.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Herstellung eines Rohkristalles aus synthetischem Korund mit einer gleichmäßigen Färbung und einer im ^{wesentlichen} / gleichmäßigen Verteilung der den Asterismus bewirkenden Bestandteile, der keine gewölbt verlaufenden Schichten mit verschiedenen Gehalten an Titanoxyd aufweist, wie es bei den bekannten, nach dem Verneuil-Verfahren hergestellten Rohkristallen der Fall ist.

Ein weiteres Ziel der Erfindung sind Rohkristalle der beschriebenen Art, aus denen sich Einzelsteine mit gut definierten sechsstrahligen Sternen schneiden lassen, deren Strahlen gleichmäßig entlang den Seiten des Steines bis zur Grundfläche verlaufen, wobei der Rohkristall und die aus ihm geschnittenen Stücke und Steine nicht geschichtet sind.

Eine Aufgabe der Erfindung ist ferner ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung der beschriebenen Kristalle.

Erfindungsgemäß wird ein synthetischer Korundkristall, der in gleichmäßiger Verteilung einen den Asterismus bewirkenden Stoff enthält, so hergestellt, daß man zunächst eine Schmelze aus Aluminiumoxyd und beispielsweise Titandioxyd herstellt, wobei das Titan^{di}oxyd in einer Menge zwischen etwa 1 % und etwa 3 % in der Schmelze enthalten ist. Auf der Oberfläche dieser Schmelze stellt man eine Temperatur ein, welche das Kristallwachstum ermöglicht. Dann taucht man einen Impfkristall in die Schmelze ein und zieht in dem Maße des Kristallwachstums den Impfkristall heraus. Verwendet man beispielsweise eine Schmelze mit einem Gehalt von 1,5 % Titandioxyd, so enthält der Kristall etwa 0,15 % Titandioxyd in fester Lösung und in gleichmäßiger Verteilung durch den ganzen Kristall. In diesem Kristall kann der Asterismus gleichmäßig durch die ganze Masse erzeugt werden durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur zwischen 1100 und 1500°C während so langer Zeit, daß der Asterismus entwickelt wird. Aus dem Rohkristall kann dann ein nicht fazettiertes Stück geschnitten werden, dessen Grundfläche senkrecht zu der c-Achse des Kristalls verläuft. An daraus hergestellten Edelsteinen sieht man einen symmetrischen sechsstrahligen Stern, dessen Strahlen sich gleichmäßig entlang den Seiten des Stückes bis zur Grundfläche erstrecken. An dem ge-

schnittenen Stein sieht man keine Streifen, und zwar unabhängig davon, wie der Kristall geschnitten ist. Zur Herstellung von gefärbten synthetischen Edelsteinen dieser Art, z.B. von blauen Saphiren und Rubinen, kann man der Schmelze aus Aluminiumoxyd und Titan^{di}oxyd solche Stoffe zusetzen, deren Ionen in das Kristallgitter des Aluminiumoxyds in fester Lösung eintreten und daher innerhalb des sichtbaren Spektrums Licht bestimmter Wellenlängen absorbieren und damit dem Kristall seine Farbe geben. Diese gefärbten Kristalle haben dank der gleichmäßigen Verteilung der färbenden Ionen eine gleichmäßige Färbung, selbst im Vergleich zu solchen gefärbten Korundkristallen, z.B. zu blauen Saphiren, die nach dem Verneuil-Verfahren nur mit geschichteter Struktur hergestellt werden können.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß man einen Kristall aus synthetischem Korund aus einer Schmelze von Aluminiumoxyd herauszieht, die so zusammengesetzt ist, daß der Kristall in gleichmäßiger Verteilung etwa 0,1 bis etwa 0,3 % Titandioxyd enthält. Bei diesem Verfahren wird die Wärme der Schmelze derart zugeführt, daß sie gelöstes Titandioxyd in einer Menge von etwa 1% bis etwa 3% enthält. Wegen des Verteilungskoeffizienten von 0,1 zwischen der Schmelze und dem Kristall nimmt dieser letztere aus der Lösung weniger Titandioxyd auf, so daß dessen Konzentration in der Schmelze in

nächster Nachbarschaft des wachsenden Kristalles zunimmt. Dieser Überschuss an Titandioxyd gelangt durch Diffusion von der Wachstumsfläche in die eigentliche Schmelze, was eine gewisse Zeit beansprucht. Danach richtet sich die maximale Geschwindigkeit für das Herausziehen des Kristalles aus der Schmelze, wobei darauf geachtet werden muß, daß der wachsende Kristall keine Anteile der Schmelze, die höhere Konzentrationen an gelöstem Titandioxyd enthalten, aufnimmt. Hierfür taucht man den Impfkristall in ein bestimmtes Gebiet der Oberfläche der Schmelze ein. Man läßt dann das Kristallwachstum beginnen und zieht den wachsenden Kristall schneller aus der Schmelze heraus, als durch die Konzentration an überschüssigem Titandioxyd an der Wachstumsfläche gegeben ist. Hierbei wird das Einschließen von Anteilen der Schmelze mit einem höheren Gehalt an Titandioxyd in den Kristall dadurch vermieden, daß man ein bestimmtes Gebiet bei einer Temperatur hält, welche das Kristallwachstum ermöglicht, wobei Wärmeverluste durch Strahlung aus den dieses Gebiet umgebenden Bereichen der Schmelze vermieden werden. Es entsteht also ein höherer Temperaturgradient durch die Diffusionsschicht von der Wachstumsfläche zu der eigentlichen Schmelze, wobei dieser Temperaturgradient höher ist als derjenige, der entstehen würde, wenn die Wärmeverluste aus den umgebenden Bereichen nicht verringert würden. Auf diese Art vermeidet man es, daß Anteile der Schmelze mit einem höheren Gehalt an Titandioxyd in den wachsenden Kristall eingeschlossen werden und dort erstarren können. Die Erfindung betrifft insbesondere

ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Korundkristallen, welche den Asterismus bewirkendes Titandioxyd gleichmäßig verteilt enthalten. Hierbei geht man so vor, daß man eine Schmelze aus Aluminiumoxyd mit einem Gehalt von etwa 1 bis etwa 3 % Titandioxyd herstellt, auf einem begrenzten Gebiet der Oberfläche dieser Schmelze eine das Kristallwachstum ermöglichende Temperatur einstellt und die Bereiche der Schmelze unmittelbar um dieses Gebiet bei einer Temperatur hält, welche das Kristallwachstum nicht ermöglicht. Das geschieht durch Erhitzen der Schmelze unter unbehinderter Strahlung der thermischen Energie aus dem genannten Bereich, während Wärmeverluste durch Strahlung aus den umgebenden Gebieten eingeschränkt werden. In das angegebene Gebiet der Oberfläche der Schmelze taucht man einen Impfkristall ein und zieht ihn senkrecht während des Kristallwachstums heraus. Hierbei entsteht ein kegelförmiger Kristallkörper von allmählich zunehmendem Durchmesser. Man setzt das Herausziehen aus dem Eintauchgebiet fort, wobei die Wärme aus diesem Gebiet praktisch unbehindert abstrahlen kann. Das Herausziehen wird fortgesetzt, bis der Kristallkörper den gewünschten Durchmesser hat. Anschließend setzt man das Herausziehen des Kristallkörpers von dem gewünschten Durchmesser fort, und zieht die Wärme aus dem genannten Gebiet hauptsächlich durch Leitung und durch Strahlung durch den Kristallkörper hindurch ab.

Eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens enthält einen Tiegel mit einem kreisförmigen Querschnitt. Dieser Tiegel ist an seinen Seiten von wenigstens einer Isolierung mit einem ringförmigen Querschnitt umgeben. Um die Isolierung verläuft eine Heizspule mit einem ringförmigen Querschnitt symmetrisch um die Isolierung und den Tiegel. Durch Hindurchleiten von Strom durch die Spule wird der Tiegel induktiv geheizt. Auf dem Tiegel befindet sich ein Deckel mit einer mittig angeordneten kreisförmigen Öffnung. Diese Öffnung hat einen etwas größeren Durchmesser als der maximale Durchmesser des zu ziehenden Kristalles, und erlaubt das Herausziehen des Kristalles aus der Schmelze in dem Tiegel und ein unbehindertes Abstrahlen der thermischen Energie von dem mittigen Gebiet der Oberfläche der Schmelze während des Beginnens des Ziehens. Über dem Deckel ist eine Isolierung mit einer mittigen kreisförmigen Öffnung angeordnet, wobei der Durchmesser dieser Öffnung größer ist als der Durchmesser der Öffnung in dem Deckel. Die Isolierung und der Deckel bilden eine Zone zur Speicherung der Wärme und zum Nachheizen. Die Kanten der Öffnung in dem Deckel und die Kanten der Öffnung in der Isolierung bilden mit einem gemeinsamen Scheitelpunkt an der senkrechten Achse des Tiegels Kegelflächen. Der Spitzen-Winkel des Kegels zwischen der Kante der Öffnung im Deckel und dem Scheitelpunkt liegt zwischen 100 und 140° . Der Spitzenwinkel des Kegels zwischen der Kante der Öffnung in der Isolierung und dem Scheitelpunkt

liegt bei 45 bis 65°. Durch diese Anordnung kann aus einer Schmelze mit einer Oberfläche am Scheitelpunkt dieser Kegel aus dem mittigen Gebiet thermische Energie ausstrahlen, während die thermische Ausstrahlung aus den benachbarten Bereichen der Oberfläche der Schmelze beschränkt wird. Nur derjenige Teil der thermischen Energie, die durch die kegelförmige Zone mit einem Spitzenwinkel von 45 bis 65° ausstrahlt, gelangt durch die Öffnung in der Isolierung. Der Rest dieser Strahlungsenergie verbleibt in dem Bereich zwischen dem Deckel und der Isolierung.

Die Zeichnungen erläutern beispielsweise einige Ausführungsformen der Erfindung.

Figur 1 zeigt schematisch das Verfahren beim Herausziehen des Kristalles.

Figur 2 zeigt grafisch die Konzentration des gelösten Titandioxyds in der Schmelze in einem gegebenen Abstände von der Wachstumsfläche für den Kristall für zwei verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten.

Figur 3 zeigt grafisch die Temperatur der Schmelze bei Konzentrationen des gelösten nach Figur 2 für zwei Wachstumsgeschwindigkeiten und die Temperaturgradienten in der Schmelze unter diesen Bedingungen.

Figur 4 zeigt nicht maßstäblich im Schnitt eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Figur 5 zeigt im Schnitt einen erfindungsgemäßen synthetischen Korundkristall.

Figur 6 zeigt im Schnitt einen nach dem Verneuil-Verfahren hergestellten synthetischen Korundkristall.

Die Figur 1 zeigt schematisch das Herausziehen eines Kristalles aus einer Schmelze 11 in einem Tiegel 10. Ein Impfkristall 12 war früher in die Schmelze eingeführt worden und wurde während des Kristallwachstums herausgezogen, wobei der monokristalline Teilkörper 13 entstand. Man läßt den Impfstab und den wachsenden Kristall in der Regel während des Herausziehens rotieren, so daß ein Kristallkörper mit einem kreisförmigen Querschnitt entsteht. Anderenfalls würde der Kristallkörper eine polygonale Form haben, da beim Wachsen des Kristalles Kristallflächen mit der geringsten freien Oberflächenenergie entstehen. Der nach oben zusammenlaufende kegelförmige Abschnitt 14 dieses Körpers entstand während der kritischen Phase des Kristallwachstums, bei welcher der Kristall sich aufbaute. Hierbei nahm der Durchmesser zu, bis der gewünschte Durchmesser D erreicht war. Dann zieht man den Kristallkörper weiter aus der Schmelze heraus, wobei ein länglicher Rohkristall mit einem etwa gleichmäßigen Durchmesser D an der gewünschten Länge entsteht.

Beim erfindungsgemäßen Kristallwachstum enthält die Schmelze, aus welcher der Kristall gezogen wird, Aluminiumoxyd mit einem

Gehalt von etwa 1 bis etwa 3% Titandioxyd, und gegebenenfalls färbende Stoffe, falls das gewünscht wird. Wenn man also beispielsweise einen blauen Sternsaphir herstellen will, so muß die Schmelze außer Titandioxyd auch noch Eisen (III) Oxyd in einer Menge von etwa 0,9 bis etwa 1,5 % enthalten. Verwendet man beispielsweise eine Schmelze, die außer Aluminiumoxyd 1 % Titandioxyd und 1,5 % Eisen (III) Oxyd enthält, so enthält der herausgezogene Korundkristall etwa 0,1 % Titandioxyd und etwa 0,05 % Eisenoxyd. Die blaue Farbe des Sternsaphirs beruht wahrscheinlich darauf, daß in dem Korundgitter Ionen Al^{3+} ersetzt sind durch Ionen Ti^{+4} und Fe^{+2} . Die Sternbildung beruht darauf, daß nach der Wärmebehandlung eine nadelförmige Titanverbindung, wahrscheinlich ein komplexes Aluminiumtitanat, entsteht. Für eine gute Farbe muß der Kristall genügende Mengen Dotierungsmittel in dem richtigen Wertigkeitszustande enthalten. Der Asterismus erfordert die Gegenwart von genügenden Mengen Titan in dem richtigen Wertigkeitszustande. Ein blauer Sternsaphir erfordert das Vorhandensein von etwa 0,1 bis 0,3 % Titandioxyd und von etwa 0,03 bis etwa 0,05 % Eisen (III) Oxyd. Um einen Kristall mit Gehalten an Titandioxyd zwischen etwa 0,1 und etwa 0,3 % zu erhalten, muß etwa die zehnfache Konzentration an Titandioxyd in der Schmelze vorhanden sein, d.h. etwa 1 bis etwa 3 %. Das beruht auf dem Verteilungskoeffizienten, d.h. auf dem Verhältnis zwischen der Konzentration des Gelösten in dem Kristall zu der Konzentration des Gelösten in der Schmelze. Dieser Verteilungskoeffizient liegt bei etwa 0,1 für

das System $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Der Verteilungskoeffizient für Eisen (III) Oxyd liegt ebenfalls bei etwa 0,1. Der Schmelze müssen aber größere Mengen an Eisen (III) Oxyd zugesetzt werden, d.h. Mengen zwischen etwa 0,9 und etwa 1,5 %, weil gewisse Anteile, etwa zwei Drittel, des Eisen (III) Oxyds durch Verdampfen verloren gehen.

Bei dem Kristallwachstum entstehen große Schwierigkeiten wegen des niedrigen Verteilungskoeffizienten dieser Stoffe, insbesondere beim Einbau genügender Mengen von Titandioxyd in den Kristall. Kristalle bestimmter Farben, anderer Farben als blau, können hergestellt werden unter Verwendung von Verbindungen mit Verteilungskoeffizienten von etwa 1. So kann man beispielsweise Chromoxyd verwenden, um einen roten Korund oder einen Rubin herzustellen. Auch in diesen Fällen muß aber Titandioxyd in den angegebenen Mengen eingebaut werden, um den Asterismus zu bewirken.

Ein Verteilungskoeffizient unter 1 bedingt es, daß die gelösten Stoffe von dem Kristall an der Wachstumsfläche abgestoßen werden. Hierdurch nimmt die Konzentration an diesen gelösten Stoffen in der Flüssigkeit, insbesondere in nächster Nähe der Wachstumsfläche, zu. In der Figur 1 ist diese Zonenschicht mit 15 bezeichnet, da die Geschwindigkeit der Flüssigkeit dort selbst in einer gerührten Schmelze bei 0 liegt, und da der gelöste Stoffe durch diese Zone nur durch Diffusion wandert, was von der Zeit abhängig ist. Wenn in dem wachsenden Kristall 14 Anteile der Schmelze mit einem

höheren Gehalt der gelösten Stoffe eingeschlossen werden und dort anschließend erstarren, so haben diese Einschlüsse in den Kristall eine andere Zusammensetzung und eine andere Lichtbrechung, als die Hauptmenge des Kristalles. Das Kristallwachstum beim Ziehen aus der Schmelze hängt ab von der Entfernung von Wärme durch Leitung und Strahlung aufwärts durch den wachsenden Kristall. Änderungen in dieser Wärmeleitung führen zu Einschlüssen und Unregelmäßigkeiten in dem Kristall während des Wachstums. Diese Schwierigkeit tritt insbesondere bei der Anfangsphase auf, während der Kristallkörper 14 zu seinem maximalen Durchmesser D anwächst. Zieht man den anfänglichen Teil 14 des Kristallkörpers nicht sehr vollkommen heraus, so ist es sehr schwierig, einen Rohkristall von hoher optischer Vollendung mit einer gleichmäßigen Verteilung der Dotierungsmittel herzustellen.

Da die überschüssigen gelösten Stoffe in der Diffusionsschicht mit der Zeit in die Hauptmasse der Schmelze wandern, ist es mitunter möglich, den Einschluß dieser sekundären Phasen in den Kristall dadurch zu verhindern, daß die Wachstumsgeschwindigkeit, d.h. die Ziehgeschwindigkeit, verringert wird. Die Figur 2 zeigt die Konzentration des gelösten Titandioxyds in der Schmelze bei einem gegebenen Abstände von der Wachstumsfläche für zwei Ziehgeschwindigkeiten, R und R' , wobei R' geringer ist als R . C_0 bedeutet die mittlere Konzentration des Titandioxyds außerhalb der Diffusionsschicht in der eigentlichen Schmelze, wo die Konzentration

des Titandioxyds durch die Konvektion praktisch gleichmäßig ist. C_L und C_L' bedeuten die Konzentrationen des Titandioxyds in der Diffusionsschicht an der Wachstumsfläche für die beiden Wachstumsgeschwindigkeiten R und R' . C_s und C_s' bedeuten die Konzentrationen des Titandioxyds in dem erstarrten Kristall für die beiden Wachstumsgeschwindigkeiten R und R' . Die Verteilungskonstante für das Gleichgewicht K_o wird durch die nachstehende Formel wiedergegeben:

$$K_o = C_s / C_L$$

Dieser Wert ist abhängig von dem Phasendiagramm $TiO_2-Al_2O_3$ und braucht nicht ^{notwendigerweise} eine Konstante zu sein. Die Konstante für den Verteilungskoeffizienten K_e wird durch die nachstehende Formel wiedergegeben:

$$K_e = C_s / C_o$$

und hängt ab von den Bedingungen, bei welchen das Erstarren stattfindet. Figur 3 zeigt die Gleichgewichtskurven für die Flüssigkeit bei zwei Konzentrationen C_s und C_s' an Titandioxyd. Die Kurve $T_o - T_L$ bedeutet die Liquidus-Linie, die der Konzentration C_s entspricht, die bei der schnelleren Ausziehgeschwindigkeit R entsteht. Die Kurve $T_o - T_L'$ bedeutet die Liquidus-Linie, die der geringeren Konzentration C_s' an Titandioxyd beim langsameren Ziehen R' entspricht. Die Temperaturgradienten in der Flüssigkeit von der Wachstumsfläche hinweg sind dargestellt durch die Linie $T_L - T_{ao}$ für die höhere Ziehgeschwindigkeit R , und durch die Linie $T_L' - T_{ao}$

für die langsamere Ziehgeschwindigkeit R' . Hierbei wird angenommen, daß die Temperaturgradienten linear sind. Das gestrichelte Gebiet S unter der Liquiduskurve für die schnellere Ausziehgeschwindigkeit R bedeutet ein Gebiet, wo ein Unterkühlen stattfinden kann, wenn schneller herausgezogen wird. Hierbei können Unstabilitäten oder Vorsprünge auf der Oberfläche des wachsenden Kristalles entstehen. An diesen kann die Schmelze mit einem höheren Gehalt an Titandioxyd in den Kristall eingeschlossen werden. Diese Einschlüsse erstarren, wenn die Konzentration hoch genug und die Temperatur so niedrig ist, daß eine zweite Phase entsteht. Beim vollständigen Erstarren entsteht ein Hohlraum durch die Volumdifferenz zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff. Solche Hohlräume oder Diskontinuitäten stören den Wärmefluß nach oben durch den Kristall hindurch und verhindern daher die Einstellung eines Gleichgewichtes, das für ein gutes Kristallwachstum notwendig ist. Diese Hohlräume erscheinen auf der Oberfläche des polierten Kristalls als Vertiefungen und verringern seinen Wert. Die beim Unterkühlen entstehenden Schwierigkeiten können mitunter vermieden werden, wenn man die Ziehgeschwindigkeit verringert, z.B. auf den Wert R' . Hierdurch wird die Konzentration des Titandioxyds C_s' an der Wachstumsfläche herabgesetzt und der Temperaturgradient $T_L - T_{a0}$ wird über die Liquiduskurve für die gegebene Konzentration erhöht, so daß in der Regel eine Unterkühlung nicht stattfinden kann. Aus wirtschaftlichen Gründen ist es aber nicht immer erwünscht, die Ziehgeschwindigkeit

herabzusetzen. Es ist ferner angebracht, ^{der} Kristall aus der Schmelze so schnell wie möglich zu ziehen, um während dieser kurzen Zeit die Wachstumsbedingungen und die Umgebung einigermaßen gleichmäßig zu halten. Wegen des niedrigen Verteilungskoeffizienten im System Titandioxyd-Aluminiumoxyd und wegen der verhältnismäßig großen Mengen von Titandioxyd, die zur Bewirkung des Asterismus erforderlich sind, könnte daher die Ziehgeschwindigkeit zur Erzielung des gewünschten Ergebnisses be-^{sonders} niedrig sein, und es könnte schwierig sein, sie bei höheren Gehalten an Titandioxyd zu regeln.

In der Praxis wird es daher vorgezogen, mit einer höheren Ziehgeschwindigkeit R zu arbeiten. Hierbei nimmt die Konzentration an Titandioxyd C_s an der Wachstumsfläche zu und eine Unterkühlung kann auftreten. Dabei erhöht man aber den Temperaturgradienten in der Schmelze an der Wachstumsfläche hinweg so weit, daß eine Unterkühlung nicht eintreten kann. Dieser erhöhte Temperaturgradient ist in der Figur 3 durch die Linie $T_L - T_{ao}$ dargestellt. Beim Arbeiten entlang dieses Temperaturgradienten $T_L - T_{oa}$ erstrecken sich Unstabilitäten oder Vorsprünge, die durch unvermeidbare kleinere Schwankungen der Wachstumsbedingungen entstehen, nicht tief bis in das Gebiet S, wo eine Unterkühlung stattfinden kann, sondern sie werden bald beendet und schmelzen gegebenenfalls wieder bei den jetzt höheren Temperaturen in der Diffusionsschicht. Man kann einen Impfkristall in eine Schmelze unter diesen Bedingun-

gen eintauchen und ihn schneller ziehen, als die Konzentration an Titandioxyd unter üblichen Bedingungen es erlauben würde. Trotzdem besteht hierbei eine geringere Gefahr des Unterkühlens oder/oder Auftretens von zweiten Phasen^{einschließen}, Bildung von Hohlräumen oder Ungleichmäßigkeiten in dem wachsenden Kristall. Besonders in der Anfangsphase des Wachstums ist die Abwesenheit von Einschlüssen einer zweiten Phase, von Hohlräumen oder Unregelmäßigkeiten besonders wichtig, da man den^{Impf-}Kristall schnell aus der Schmelze ziehen kann und ein Kristallkörper von hoher Vollendung entsteht. Wenn man den Rest des Rohkristalls an diesem ursprünglichen kegelförmigen Abschnitt anwachsen läßt, so ist er ebenso vollendet und enthält das Titandioxyd in der gleichen gleichmäßigen Verteilung, die notwendig ist, um einen Rohkristall bester optischer Eigenschaften und bester Gleichmäßigkeit zu erzeugen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die Kristalle mit einer Geschwindigkeit von 0,5 cm je Stunde zu ziehen. Ohne das erfindungsgemäße Verfahren dürfte man die Kristalle nicht mit einer Geschwindigkeit von mehr als 0,3 cm je Stunde oder darunter ziehen, was auch von dem Gehalt der Schmelze an Titandioxyd abhängt.

Die Figur 4 zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Sie enthält einen Tiegel 16 von kreisförmigem Querschnitt. Der Tiegel sollte aus einem hitzebeständigen Metall bestehen, dessen Schmelzpunkt höher als derjenige des Gemisches von Aluminiumoxyd und Titandioxyd mit etwa 2040°C ist. Der Tiegel

sollte auch beständig sein gegen geschmolzenes Aluminiumoxyd. Wolfram und Iridium sind beispielsweise geeignete Stoffe für solche Tiegel.

Der Tiegel 16 sitzt innerhalb einer zylindrischen Struktur 17 aus einem isolierenden Stoff, beispielsweise Aluminiumoxyd, Siliziumdioxid, Zirkonoxid und dgl.. Die isolierende Struktur kann beispielsweise einen äußeren zylindrischen Mantel 18 enthalten, der auf der Plattform 19 ruht. Ein innerer zylindrischer Mantel 20 umgibt den Tiegel und ruht ebenfalls auf der Plattform 19. Körniges hitzebeständiges Material 21 ist gepackt in dem Zwischenraum zwischen dem inneren und dem äußeren Mantel. Ein kleinerer zylindrischer Mantel 22 mit einem gering^{en}/Durchmesser als der des Tiegels ruht auf der Plattform 19 und trägt den Tiegel 16 in einer Stellung über der Plattform 19. Körniges Isoliermaterial 23 ist in den ringförmigen Zwischenraum zwischen dem kleineren Mantel 22 und dem inneren Mantel gepackt. Hitzebeständiges Material mit höherer Korngröße, beispielsweise Chips 24 aus hitzebeständigem Material, sind lose innerhalb des kleineren Mantels 22 über der Plattform 19 angeordnet. In der Mitte der Plattform 19 befindet sich eine kleine Öffnung 25. Die Plattform 19 ruht auf einem zylindrischen Träger 26.

Eine r-f-Heizspule 27 befindet sich außerhalb der zylindrischen Isolierung. Ein elektrischer Strom durch die Heizspule induziert einen Strom in dem Tiegel und erhitzt ihn auf eine hohe Temperatur.

Wärme-
Durch/leitung gelangt die Wärme von den Wandungen des Tiegels zu der Charge in ihm und hält sie in geschmolzenem Zustande.

Ein ringförmiger Deckel 28 findet sich oben auf dem Tiegel. Dieser Deckel hat eine mittige kreisförmige Öffnung mit einem Durchmesser d_L , der größer ist, als der maximale Durchmesser des zu ziehenden Rohkristalles.

In einem Abstande L_1 über dem Deckel 28 befindet sich die ringförmige Iso-
lierung 29, die beispielsweise von dem inneren zylindrischen Mantel 20 getragen wird. Der Raum 30 zwischen der Isolierung 29, dem Deckel 28 und der zylindrischen Isolierung 20 speichert die Wärme, und ist eine Nachheizzone, wie es weiter unten erläutert wird. Die Isolierung 29 hat eine mittige Öffnung d_i , die konzentrisch mit der Öffnung in dem Deckel ist, aber einen größeren Durchmesser hat. Die Isolierung ist so angeordnet, daß eine kegelförmige Zone für unbehinderten den/Zutritt zu dem Mittelpunkt der Oberfläche der Schmelze entsteht. Der Spitzenwinkel \emptyset zwischen der Kante der Öffnung in der Isolierung und dem Scheitelpunkt liegt bei etwa 45 bis 65°. Die Figur 4 zeigt, daß dieser Winkel \emptyset durch folgendes gegeben ist: Durchmesser der Öffnung d_i in der Isolierung, Abstand zwischen der Oberfläche der Schmelze und der Isolierung, der gleich ist der Summe von L_1 , dem Abstand zwischen der Oberfläche der Schmelze zu dem Deckel 28, und L_1 , dem Abstand zwischen dem Deckel 28 und der Isolierung 29. Ein anderer Spitzenwinkel θ von 100 bis 140°

zum Entweichen der Wärme besteht zwischen den Kanten der Öffnung des Deckels²⁸ und dem Scheitelpunkt. Ein Teil der in diesem Spitzenwinkel^{55-75°} ausströmenden Wärme trifft auf die Isolierung 29 und den oberen Teil des Zylinders 20, wodurch diese isolierenden Teile erhitzt werden und ein Gebiet zur Wärmespeicherung und zum Nachheizen bilden. Die senkrechte Achse F des Tiegels teilt die beiden Spitzenwinkel \emptyset und Θ jeweils in die Hälfte. Die Scheitelpunkte beider Spitzenwinkel liegen auf demselben Punkt A, wo die senkrechte Achse des Tiegels die waagerechte Ebene m-m schneidet, und zwar im Abstand L_1 gerade unter dem Deckel in dem Tiegel. Der Tiegel ist vorzugsweise mit den geschmolzenen Bestandteilen für den Kristall bis zur Höhe m-m gefüllt. Um das Kristallwachstum in Gang zu setzen, taucht man ein^{en} Impfkristall an einer senkrechten Achse bei dem Punkt A in die Schmelze. Das Gebiet des Kristallwachstums liegt anfangs um diesen Punkt A herum. Thermische Strahlung aus diesem Gebiet des Kristallwachstums entweicht also durch die unbehinderte Zone aus dem Tiegel/kegelförmige innerhalb des Spitzenwinkels Θ von 100 bis 140°, was im einzelnen von dem Durchmesser der Öffnung in dem Deckel 28 und dem Abstände L_1 zwischen dem Deckel und der Oberfläche der Schmelze abhängt, Strahlungsverluste an thermischer Energie von anderen Punkten an der Oberfläche der Schmelze, beispielsweise von den Punkten G und H, sind mehr beschränkt, da die geradlinige Ausstrahlung durch den Deckel 28 behindert wird. Strahlungsverluste beispielsweise vom Punkt G außerhalb der Zone des Kristallwachstums um den Punkt A sind auf einen kleineren

Winkel als den Winkel θ beschränkt, und der größ-te Anteil der Strahlung von dem Punkt H wird durch den Deckel 28 zurück in die Schmelze geworfen.

Durch diese Anordnung des Deckels 28 über der Oberfläche der Schmelze kann mehr Wärme aus dem Gebiet für das Kristallwachstum um den Punkt A an der Oberfläche der Schmelze entweichen, als aus dem deren Umgebung. Da die Temperatur im Gebiet des Kristallwachstums bei T_L gehalten werden muß, so muß der Schmelze mehr Wärme zugeführt werden, um die Wärmeverluste aus dem mittigen Gebiet auszugleichen. Die umgebenden Bereiche der Schmelze müssen also auf einer höheren Temperatur gehalten werden, als es erforderlich wäre, wenn nicht so viel Wärme aus dem mittigen Gebiet entfernt worden wäre, d.h. der Winkel θ lag erheblich unter 100° . Der Temperaturgradient auf der Oberfläche von dem Gebiet des Kristallwachstums in die umgebende Bereiche der Schmelze wird also erhöht. Durch diesen erhöhten Temperaturgradienten durch die Diffusionsschicht hindurch kann ein schnelleres Kristallwachstum stattfinden, d.h. der Kristall kann schneller herausgezogen werden, ohne daß eine örtliche Unterkühlung stattfindet.

Weil die Schmelze bei einer höheren Temperatur gehalten werden muß, um die erhöhten Wärmeverluste aus dem Gebiet des Wachstums zu kompensieren, muß der Schmelze mehr Wärme von den Wandungen des Tiegels zugeführt werden. Das erfordert mehr elektrischen Strom für die Heizspule. Die thermische Isolierung um den Tiegel herum

muß derart sein, daß die Wärme in der Schmelze gespeichert wird. Der Tiegel braucht also nicht auf einer besonders hohen Temperatur gehalten zu werden, was zu Schädigungen durch Schmelzen des Tiegels führen könnte. Die Isolierung 29 beschränkt den Wärmeverlust aus dem Tiegel und der Deckel 28 speichert die Wärme in der Zone 30 über den Deckel, ohne dabei die Strahlungsverluste aus der Zone des Kristallwachstums auf der Oberfläche der Schmelze einzuschränken. Die Zone 30 wird gebildet durch den Deckel 28, die Isolierung 29 und die zylindrische Isolierung 20.

Ein Teil der Wärmestrahlung, die im Winkel θ durch die Öffnung im Deckel entweicht, wird aufgefangen von den Wandungen der Isolierung 20 und von der Unterseite der ringförmigen Isolierung 29. Nur derjenige Teil der Strahlung von dem Punkt A, dem Scheitelpunkt der beiden Spitzenwinkel die im Winkel ϕ von 45° bis 65° ausstrahlt, entweicht durch die Öffnung in der Isolierung 29. Der Rest der Strahlung aus der Differenz zwischen den Winkeln θ und ϕ von etwa 55° bis 75° des Winkels θ wird aufgefangen und gespeichert in der Zone 30. Durch Speicherung der Wärme aus dem Tiegel und der Schmelze in dieser Zone 30 ist es möglich, in der Schmelze einen hohen Temperaturgradienten aufrechtzuerhalten, der für ein richtiges Kristallwachstum erforderlich ist, ohne daß zu große Energiemengen dem Tiegel durch die Heizspule 27 zugeführt werden. Solche zu große Energiemengen

könnten die Wandungen des Tiegels durch Schmelzen schädigen. Gleichzeitig wirkt die Zone 30 zum Nachheizen oder als erhitztes Gebiet über der Schmelze, so daß der aus der Schmelze gezogene Roh-kristall nicht sofort abgekühlt wird. Das Teil 32 dient ebenfalls dazu, Wärmeverluste aus der Vorrichtung zu verringern.

Die kombinierte Wirkung des stärkeren Kühlens des mittigen Gebietes auf der Oberfläche der Schmelze und die Zufuhr von zusätzlicher Wärme zur Kompensation dieser Wärmeverluste verursachen ein wirksames Rühren der Schmelze, wobei das auf höherer Temperatur befindliche geschmolzene Material an den Seiten des Tiegels nach oben zur Oberfläche strömt, und von dort radial über die Oberfläche zu dem mittigen Gebiet von niedrigerer Temperatur. Von dort strömt das geschmolzene Material zurück in die Schmelze und gegen den Boden des Tiegels. Diese Rührwirkung wird erhöht durch Kühlen des Tiegelbodens durch die Verwendung von isolierenden Stücken 24 mit größeren Abmessungen. Diese ermöglichen das Entweichen von größeren Mengen strahlender Energie von dem Tiegelboden, als es bei Verwendung von kleinstückigerem Isoliermaterial unter dem Tiegel möglich wäre. Die Öffnung 25 in der Platte gibt einen Zusatz zu dieser mit Isoliermaterial gefüllten Kammer, so daß von dort weitere Wärme entweichen kann. Das stärkere Rühren bei der beschriebenen Anordnung ermöglicht eine stärkere Bewegung des geschmolzenen Materials entlang der Oberfläche des wachsenden Kristalles. Die Dicke der Diffusionsschicht wird dadurch verringert und überschüssiges gelöstes Material, d.h. Titandioxyd, wird

in seiner Konzentration in dieser Schicht verringert.

Die beschriebene Vorrichtung kann beispielsweise einen Tiegel mit einer Höhe von etwa 8,9 cm und einem Durchmesser von etwa 6,35 cm enthalten. Der Deckel über dem Tiegel hat eine mittige kreisförmige Öffnung mit einem Durchmesser von etwa 3,18 cm. Die Isolierung 29 ist etwa 3,75 cm über dem Deckel angeordnet und hat eine mittige kreisförmige Öffnung mit einem Durchmesser von etwa 5 cm. Der Spitzenwinkel zwischen den Tangenten von den Kanten der Öffnung im Deckel und dem Mittelpunkt A auf der Oberfläche der Schmelze liegt bei etwa 101° , also innerhalb des angegebenen Bereiches. Der Winkel zwischen den inneren Kanten der Öffnung der Isolierung 29 und dem Mittelpunkt^A auf der Oberfläche der Schmelze liegt bei 52° , also ebenfalls innerhalb des angegebenen Bereiches. Der Scheitelpunkt dieses^{umgedrehten} Kegels liegt in der Mitte des Tiegels etwa 1,27 cm unter dem Deckel.

Zur Durchführung des Verfahrens wird der Tiegel mit einer Schmelze der kristallbildenden Bestandteile bis zu einer Höhe entsprechend der Linie m-m nach Figur 4 gefüllt, d.h. im vorliegenden Falle bis zu einer Höhe von 1,27 cm unter dem Deckel. Dann bringt man die Schmelze auf eine solche Temperatur, daß das Kristallwachstum in dem mittigen Gebiet stattfinden kann. Ein Impfkristall der gewünschten Orientierung wird dann in die Mitte dieses Gebietes der Schmelze eingetaucht. Der Impfkristall kann ein monokristalliner Stab aus Aluminiumoxyd mit einem Durchmesser

von etwa 0,32 cm sein, der so gehalten wird, daß man ihn rotieren lassen und aus der Schmelze herausziehen kann. Beim Beginn des Kristallwachstums an dem Impfkristall wird dieser aus der Schmelze mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,5 cm je Stunde herausgezogen. Während dieser Verfahrensphase baut sich das kristalline Material kegelförmig mit zunehmendem Durchmesser auf. Wärmeverluste aus dem mittigen Gebiet des Kristallwachstums finden statt durch aufwärtsgerichtete Strahlung aus der Schmelze durch die kegelförmigen Zonen zwischen dem Deckel und der Öffnung in der Isolierung, und zu einem geringeren Ausmaße durch Leitung und Strahlung innerhalb des Kristallkörpers und des Impfkristalles. Bei der Zunahme des Durchmessers des Kristallkörpers auf den maximalen Wert und bei der Zunahme der Länge dieses Kristallkörpers wird mehr und mehr Wärme aus dem wachsenden Kristall durch den Kristallkörper selbst abgeführt. Beim Anwachsen des Rohkristalls wird der Pegel der Schmelze/ ^{verringert} Dadurch wird die Menge der Wärmeenergie die durch Strahlung aus dem Tiegel durch die kegelförmige Zone entweicht, verringert. Das ist damit zu erklären, daß die Schmelze in dem Tiegel jetzt niedriger steht und der Winkel θ daher kleiner wird. Nur ein Teil der Strahlung aus diesem Gebiet kann jetzt durch die Öffnung im Deckel des Tiegels entweichen, während der andere Teil der Strahlung von dem Deckel in den Tiegel zurückgeworfen wird. In diesem Stadium des Kristallziehens ist der Rohkristall größer geworden und teilweise schon aus dem Tiegel herausgezogen. Dadurch werden erhebliche Wärmemengen aus dem mittigen Gebiet durch Leitung und Strahlung durch den Rohkristall hindurch abge-

zogen, wobei diese Wärmemengen größer sind, als die durch Strahlung von der Oberfläche der Schmelze entweichenden. Die Wärmezufuhr zu dem Tiegel wird jetzt verringert. Die kritische Phase des Wachstums des Rohkristalls ist nun vorüber, d.h. der Rohkristall hat unter einem hohen Temperaturgradienten seinen vollen Durchmesser erreicht, die ersten Anteile des Rohkristalles sind sehr vollkommen und gleichmäßig und enthalten keine Einschlüsse und andere Fehlstellen. Wenn die erste Phase sehr vollkommen durchgeführt ist, so kann ein fertiger Rohkristall der gleichen Qualität erzielt werden.

Rohkristalle aus dem erfindungsgemäß hergestellten synthetischen Korund können zu Schmucksteinen mit Asterismus hoher Qualität verarbeitet werden. Diese Rohkristalle haben keine geschichtete Struktur, wie sie bei dem Verneuil-Verfahren entsteht. Die erfindungsgemäßen Rohkristalle haben eine gleichmäßige Färbung und eine praktisch sehr gleichmäßige Verteilung der den Asterismus bewirkenden Verbindungen. Man kann daher aus beliebigen Abschnitten des Rohkristalles nicht fazettierte Steine herstellen. Die Figur 5 zeigt einen Schnitt durch einen erfindungsgemäßen Rohkristall, Figur 6 einen Schnitt aus einem Rohkristall, der nach dem Verneuil-Verfahren hergestellt ist. Der Rohkristall 33 nach dem Verneuil-Verfahren hat eine ungleichmäßige schichtenförmige Verteilung der den Asterismus bewirkenden Verbindungen. Alter-Schichten^{nierende} 34 mit einem Gehalt an Titandioxyd erstrecken sich durch die ganze Breite, während in dem Rest zwischen den Schichten das Titandioxyd

an den Außenkanten konzentriert ist. Die Herstellung eines Schmucksteines 35 mit Asterismus aus einem solchen Rohkristall erfordert es in der Regel, daß er mit der c-Achse parallel zu der Ziehrichtung wächst, d.h. parallel mit der Längsachse des Rohkristalls. Das nicht fazettierte Stück wird dann in der Regel so aus dem Rohkristall geschnitten, daß seine konvexe Oberfläche 36 etwa dieselbe Krümmung hat, wie die Schichten 34. Der so geschnittene Stein hat eine kontinuierliche Farbenverteilung und weist einen Stern auf, dessen sechs Strahlen gleichmäßig entlang den Seiten verlaufen. Um das zu erreichen, muß aber der Stein so geschnitten werden, daß seine Oberfläche ebenso verläuft, wie die Schichten, was die Möglichkeiten zur Weiterverarbeitung des Rohkristalls stark einschränkt. Der Rohkristall 37, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewachsen ist, hat eine praktisch gleichförmige Verteilung der färbenden Ionen und der den Asterismus bewirkenden Verbindungen, und zeigt keine Schichtenbildung wie sie beim Verneuil-Verfahren entsteht. Der erfindungsgemäße Rohkristall kann bei einer beliebigen Orientierung der c-Achse wachsen. Stücke können aus beliebigen Abschnitten des Rohkristalles geschnitten werden, wenn sie nur so orientiert sind, daß die c-Achse senkrecht zu der Grundfläche des Stückes steht. Der Rohkristall nach Figur 5 hat ebenso wie der Rohkristall nach Figur 6 seine c-Achse parallel zu der Wachstumsachse. Die Figur 5 zeigt, daß aus diesem Rohkristall nicht fazettierte Stücke beliebiger Größen geschnitten werden können. Aus einem Abschnitt des Roh-

kristalles können beispielsweise mehrere kleinere nicht fazettierte Stücke geschnitten werden, weil das Titanoxyd in dem ganzen Rohkristall gleichmäßig verteilt ist. Die nicht fazettierten Stücke 38 und 39 sind zwei von vier Stücken, die aus einem scheibenförmigen Abschnitt des Rohkristalls geschnitten werden können, und zwar je ein Stück aus jedem Quadranten der Scheibe. Größere nicht fazettierte Stücke, wie 40, können aus anderen Abschnitten des Rohkristalles geschnitten werden. Wenn man den Rohkristall mit seiner c-Achse in anderer Orientierung, z.B. in einem rechten Winkel oder in einem Winkel zwischen 0 und 90° zu der Wachstumsachse sich bilden läßt, so kann man aus dem Rohkristall auch nicht fazettierte Stücke größerer Abmessungen schneiden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Rohkristalle und die aus ihnen geschnittenen nicht fazettierten Stücke und Schmucksteine haben noch andere Eigenschaften, die ^{sie} von denjenigen unterscheiden, die nach dem Verneuil-Verfahren hergestellt sind. Wesentlich ist es, daß sie keine abwechselnden Schichten mit einem größeren oder geringeren Gehalt an Titandioxyd enthalten. Dadurch unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Kristalle von den Kristallen nach dem Verneuil-Verfahren. Nach der Figur 5 sieht man, daß der Rohkristall schwache Wachstumslinien 41 enthält, die entlang der Längsachse angeordnet sind und sich unterscheiden von den Wachstumslinien in einem Rohkristall nach dem Verneuil-Verfahren. Mit dem Ausdruck "Wachstumslinien" werden alle optischen Inhomogenitäten bezeichnet, die an der Wachstumsoberfläche durch geringe Änderungen der Wachs-

tumsgeschwindigkeit wegen Änderungen der Temperatur der Schmelze oder der Ziehgeschwindigkeit infolge örtlicher Änderungen der Dotierungsmittel oder der Verunreinigungen entstehen. Ebenso entstehen Wachstumslinien durch Spannungen im Kristallgitter oder durch Blasen wegen Änderungen der Konzentrationen des Dotierungsmittels oder von Verunreinigungen oder wegen Änderungen in anderen Wachstumsbedingungen. Diese Wachstumslinien sind sehr schwach und in der Figur 5 nur zur Verdeutlichung mit starken Strichen dargestellt. Sie entsprechen Schichten mit verschiedenem Gehalt an Titandioxyd und anderen gelösten Stoffen und weisen hin auf optische Inhomogenitäten durch die Differenz in der Absorption infolge kleiner Unterschiede in der Konzentration der gelösten Stoffe. Diese Schichten unterscheiden sich insofern von den Schichten in den Verneuil-Kristallen, als sie im fertigen Stein nach der Bildung des Asterismus nicht so stark hervortreten, wie bei Verneuil-Steinen. Durch geeignete Regelung des Verfahrens können solche Wachstumslinien bei einem Minimum gehalten werden. In jedem Falle haben bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Wachstumslinien eine V-förmige Gestalt. Änderungen in den Wachstumsbedingungen bringen es mit sich, daß diese Wachstumslinien in dem Rohkristall entlang den konischen Wachstumsflächen auftreten. Ein Längsschnitt durch die Mittellinie des Rohkristalles nach Figur 5 zeigt, daß eine Reihe von in geringen Abständen befindlich V-förmigen Wachstumslinien entlang der Längsachse des Rohkristalles auftritt. Ein Querschnitt durch den Rohkristall zeigt diese Wachstumslinien als eine Reihe von schwachen konzen-

trischen Kreisen. Ein geringer Überschuss des gelösten Titandioxyds findet sich im mittigen Teil 42 des Rohkristalls zusammen mit einigen federförmigen Gebilden 43, die entlang den Wachstumslinien eine höhere Konzentration an Titandioxyd aufweisen. Dieser Kern und die federförmigen Gebilde entstehen deshalb, weil die Schmelze an der Spitze der kegelförmigen Wachstumsfläche stärker stagniert. Sie zeigen sich in den nicht fazettierten Stücken nicht als Banden oder Schichten, sondern nur als Gebiete etwas dunklerer Farbe. Die Erscheinung kann vermieden werden, wenn man etwas langsamer herauszieht oder andere Wachstumsbedingungen ändert. Eine "praktisch gleichmäßige Verteilung" von Titan^{di}oxyd und färbenden Ionen bedeutet, daß diese Stoffe gleichmäßig in der ganzen Masse des Rohkristalls verteilt sind, mit der Ausnahme von etwas höheren Konzentrationen in dem Mittelteil, wo die Wachstumslinien sich schneiden.

In Rohkristallen, die nach dem Verneuil-Verfahren hergestellt sind, sind die Wachstumslinien in der Regel verdunkelt durch schwerere Schichten, die abwechselnd mehr und weniger Titandioxyd enthalten. Die Wachstumslinien in den Verneuil-Kristallen verlaufen aber ebenso, wie die Schichten. Diese Wachstumslinien erscheinen als gebogene Linien, wenn der Rohkristall in der Längsrichtung durch die Mitte zerschnitten wird, wie die Figur 6 es zeigt. Die Ebene des Schnittes schneidet die gewölbten Oberflächen, an welchen bei dem Verneuil-Verfahren das Kristallwachstum stattgefunden hat. Ein Querschnitt durch einen Rohkristall

nach Verneuil zeigt diese Wachstumslinien als Reihen von konzentrischen Kreisen dann, wenn der Rohkristall parallel zu der c-Achse gewachsen ist. Wenn die c-Achse in einer anderen Richtung lag, so zeigt die Grundfläche nicht konzentrische Kreise, sondern Teile der kegelförmigen Wachstumsflächen, die bei dem Schnitt freigelegt sind.

Synthetische erfindungsgemäß hergestellte Rohkristalle aus Korund und die daraus geschnittenen Steine können von natürlichen Korundkristallen mit Asterismus, z.B. von natürlichen Sternsaphiren und Rubinen, unterschieden werden, weil die natürlichen Kristalle anders verlaufende Wachstumslinien haben. In einem natürlichen Sternsaphir oder Rubin sind die Wachstumsflächen in der Regel eben, und weisen bei der Ansicht im Schnitt eine in der Regel hexagonale Struktur auf, die der hexagonalen Kristallstruktur des Korunds entspricht. Die Grundfläche eines natürlichen Sternsaphirs zeigt eine Reihe von konzentrischen Sechsecken. Die Grundfläche von geschnittenen Stücken aus erfindungsgemäß hergestellten Rohkristallen zeigt eine Reihe von konzentrischen Kreisen, die durch die kegelförmige Wachstumsfläche verursacht sind.

Die Rohkristalle sollten einer Wärmebehandlung unterworfen werden, um den Asterismus und die Sternbildung hervorzurufen. Während des Wachstums des Kristalles werden Titanoxyde wie Titandioxyd in das Gitter des Aluminiumoxyds in fester Lösung eingebaut. Die Wärme-

behandlung besteht darin, daß man den Rohkristall bei einer Temperatur zwischen etwa 1100 und 1500°C hält. Hierdurch wird die Löslichkeitsgrenze des Titandioxyds überschritten, und zwar solange, daß eine Titanverbindung, wahrscheinlich ein komplexes Aluminiumtitanat, ausgefällt wird. In einigen Fällen kann es angebracht sein, den Rohkristall bei höheren Temperaturen in einer oxydierenden Atmosphäre zu tempern, um weitere Titanoxyde in Titandioxyd überzuführen, was zu einer stärkeren Ausfällung führt.

Erfindungsgemäß können synthetische Korundkristalle mit Asterismus in verschiedenen Farben hergestellt werden. Kristalle weißer Farbe werden so hergestellt, daß man der Schmelze aus Aluminiumoxyd nur Titandioxyd in Mengen von etwa 1 bis etwa 3% zugibt. Blaue Saphire mit Asterismus werden erhalten, wenn die Schmelze etwa 1 bis etwa 3 % Titandioxyd und etwa 0,9 bis etwa 1,5 % Eisen (III) Oxyd zusetzt. Rote Rubine werden erhalten, wenn man der Schmelze außer den angegebenen Mengen von Titandioxyd Chromoxyd Cr_2O_3 in Mengen bis zu 0,5 % zusetzt, wobei von der Menge die Intensität der roten Färbung abhängt. Schwarze Sternsaphire werden erhalten, wenn die Schmelze außer den angegebenen Mengen von Titandioxyd etwa 1 bis etwa 1,5 % Vanadiumoxyd V_2O_3 enthält. Man kann auch Sternkorunde anderer Farben herstellen, wenn man der Schmelze andere Stoffe mit färbenden Ionen zusetzt. In jedem Falle muß aber die Schmelze solche Mengen von Titandioxyd enthalten, daß ein Asterismus bewirkt wird.

Patentansprüche

1. Synthetischer einkristalliner Korund, dadurch gekennzeichnet, daß er in gleichmäßiger Verteilung einen den Asterismus bewirkenden Stoff enthält, und daß der Rohkristall einen schalenförmigen Aufbau hat, wobei die einzelnen Schalen symmetrisch zu der Längsachse des Rohkristalls verlaufen und ihren Scheitelpunkt auf der Längsachse des Rohkristalls haben.
2. Synthetischer Korund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er als den Asterismus bewirkenden Stoff Titandioxyd enthält.
3. Synthetischer Korund nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß er etwa 0,1 bis 0,3 % Titandioxyd enthält.
4. Synthetischer Korund nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er einen färbenden Stoff enthält.
5. Synthetischer Korund nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß er als färbenden Stoff Eisen (III) Oxyd oder Vanadiumoxyd oder Chromoxyd enthält.
6. Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Korunds nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man

einen Impfkristall in eine Schmelze aus Aluminiumoxyd und einem den Asterismus bewirkenden Stoff innerhalb eines Gebietes, welches das Kristallwachstum ermöglicht, eintaucht, und ihn dann beim Kristallwachstum herauszieht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Schmelze, die als den Asterismus bewirkenden Stoff Titandioxyd enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Schmelze, die etwa 1 bis etwa 3 % Titandioxyd enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Schmelze, die einen färbenden Stoff enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Schmelze, die als färbenden Stoff Eisen (III) Oxyd enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Schmelze, die etwa 0,9 bis etwa 1,5 % Eisen (III) Oxyd enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Schmelze, die als färbenden Stoff Vanadiumoxyd enthält.

13. Verfahren nach Anspruch 12, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Schmelze, die etwa 1 bis etwa 1,5 % Vanadiumoxyd enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Schmelze, die als färbenden Stoff Chromoxyd enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 14, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Schmelze, die bis zu etwa 0,5 % Chromoxyd enthält.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man den wachsenden Kristall mit einer solchen Geschwindigkeit aus der Schmelze herauszieht, die durch die Konzentration des Titandioxyds in der Schmelze in der Nähe der Wachstumsfläche gegeben ist, und daß man die Oberfläche der Schmelze in einem Gebiet in der Nähe des wachsenden Kristalls bei einer das Wachstum ermöglichenden Temperatur hält, und hierbei den Wärmeverlust durch Strahlung aus einem die Wachstumszone umgebenden Bereich der Oberfläche der Schmelze so niedrig hält, daß durch den dort bestehenden Temperaturgradienten Anteile der Schmelze, die höhere Mengen an Titandioxyd enthalten, nicht in den wachsenden Kristall eingeschlossen werden.

17. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 6 bis 16, gekennzeichnet durch einen Tiegel (16) mit einem kreisförmigen Querschnitt, durch wenigstens eine um den Tiegel herum angeordnete Isolierung (21,23) mit einem ringförmigen Querschnitt, durch eine symmetrisch um den Tiegel und die Isolierung herum angeordnete Spule (27) für eine Induktionsheizung, durch einen auf dem Tiegel angeordneten Deckel (28) mit einer mittigen kreisförmigen Öffnung, deren Durchmesser etwas größer ist als der größte Durchmesser des zu ziehenden Kristalls, durch eine Isolierung (29) über dem Deckel (28) mit einer mittigen kreisförmigen Öffnung, deren Durchmesser größer ist, als der Durchmesser der Öffnung im Deckel (28), wobei die Kanten der Öffnungen im Deckel (28) und in der Isolierung (29) auf Kegelflächen liegen, deren Scheitelpunkte in der Längsachse des Tiegels (16) auf der Oberfläche A der Schmelze liegen, und wobei der Spitzenwinkel θ des Kegels zwischen der Kante der Öffnung im Deckel (28) und A bei 100° bis 140° und der Spitzenwinkel ϕ des Kegels zwischen der Kante der Öffnung in der Isolierung (29) und A bei 45° bis 65° liegt.
18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Spitzenwinkel θ bei etwa 100° und der Spitzenwinkel ϕ bei etwa 50° liegt.

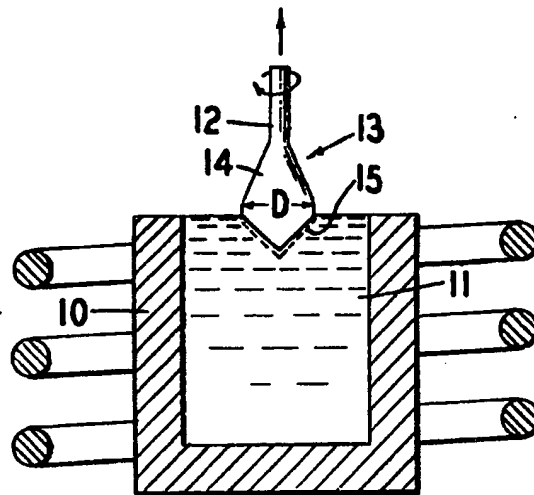


FIG. 1

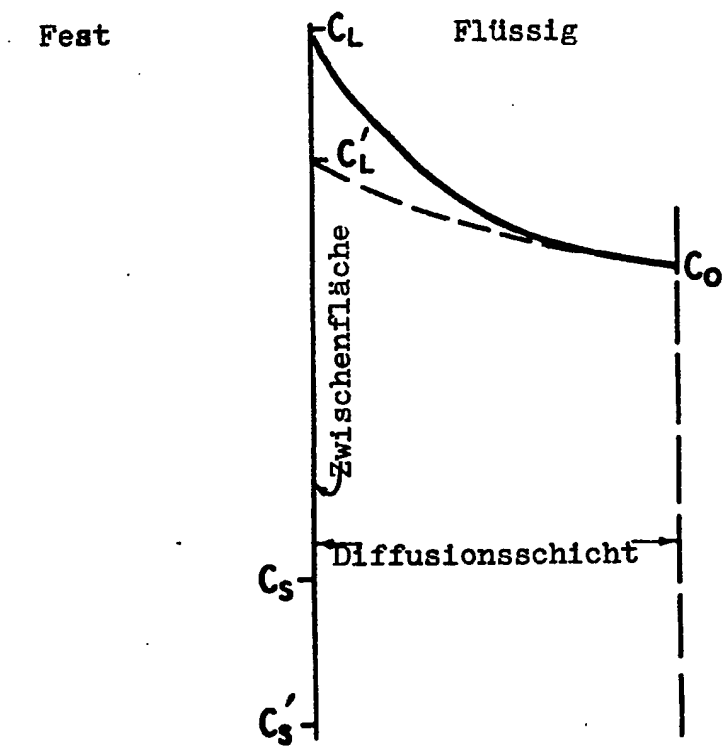


FIG. 2

12g 17-24 AT:22.02.72 OT:06.09.73

309836/1027

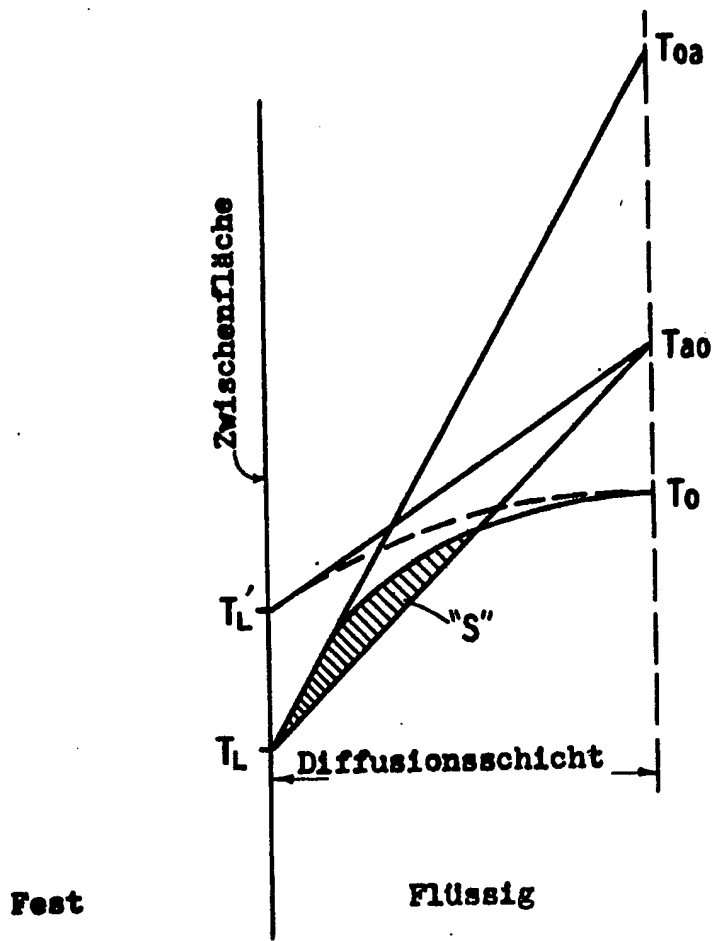


FIG. 3

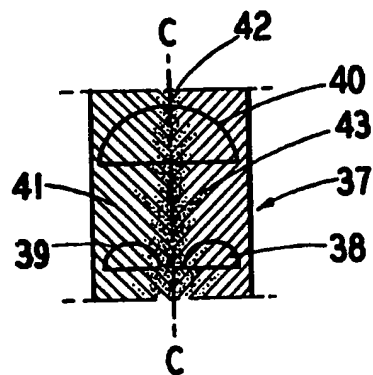


FIG. 5

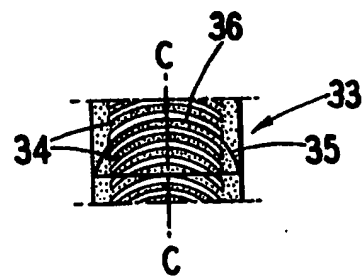


FIG. 6

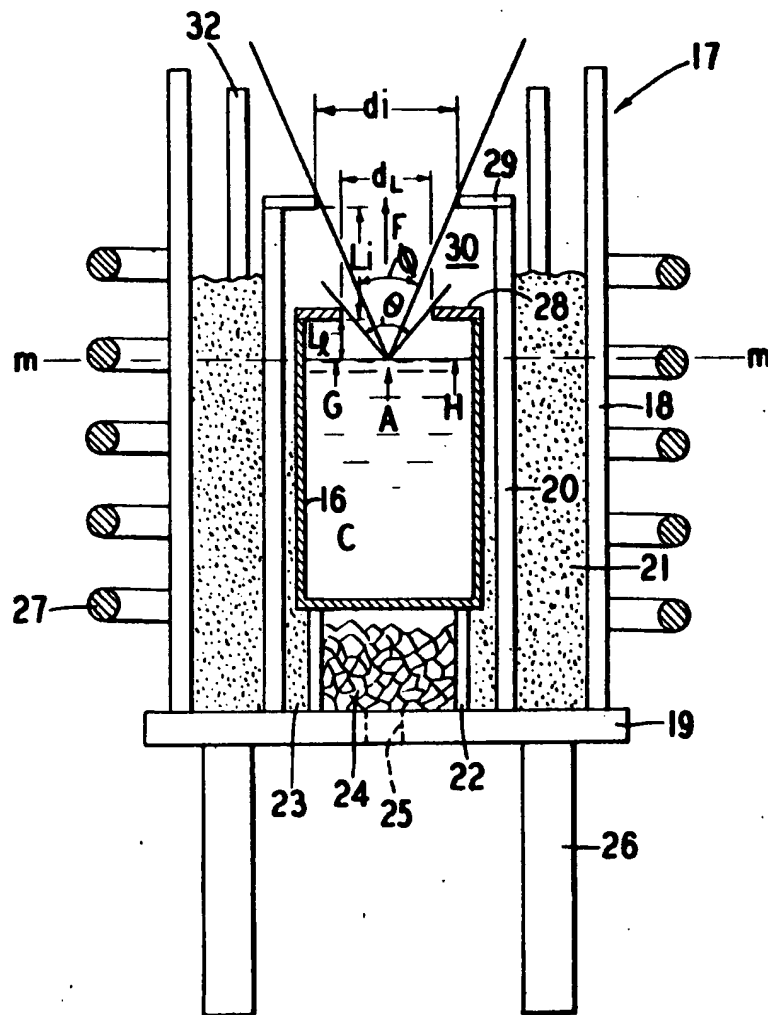


FIG. 4